

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A62D 3/00, C02F 11/00, E21B 21/06		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/28044 (43) Date de publication internationale: 2 juillet 1998 (02.07.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02354 (22) Date de dépôt international: 18 décembre 1997 (18.12.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/15899 23 décembre 1996 (23.12.96) FR (71) Déposant: ELF EXPLORATION PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs: PERIE, Frédéric; 6 bis, avenue de Lons, F-64140 Billère (FR). RABION, Alain; 15, place de la Libération, F-64000 Pau (FR). ZURDO, Christian; 8, avenue San Carlos, F-64000 Pau (FR). BASSERES, Anne; 417, boulevard du Cami-Salié, F-64000 Pau (FR). (74) Mandataire: YACONO, Annick; Elf Exploration Production, Dept. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris la Défense Cedex (FR).			(81) Etats désignés: NO, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR OXIDISING PRE-TREATMENT OF DRILLINGS CONTAMINATED BY OLEFIN BASED SLUDGE (54) Titre: PROCEDE DE PRETRAITEMENT OXYDANT DES DEBLAIS DE FORAGE CONTAMINES PAR DES BOUES A BASE D'OLEFINES (57) Abstract The invention concerns a method for the pre-treatment of drillings containing sludge, recuperated at ground level, particularly olefin based synthetic sludge characterised in that it comprises at least an oxidising step using an oxidising agent with an acid pH. (57) Abrégé Procédé de prétraitement des déblais de forage contenant des boues, récupérés à la surface du sol, notamment des boues synthétiques à bases d'oléfines caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape d'oxydation au moyen d'un agent oxydant à pH acide.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE PRETRAITEMENT OXYDANT DES DEBLAIS DE FORAGE
5 CONTAMINES PAR DES BOUES A BASE D'OLEFINES

10 La présente invention vise un procédé de
prétraitement de déblais de forage remontés du puits par la
boue, et plus particulièrement les gros déblais éliminés par
tamisage et qui demeurent imprégnés de boue. Elle concerne
plus particulièrement les déblais imprégnés de boues
15 contenant des oléfines.

Au cours d'un forage, la boue joue un rôle
essentiel; elle assure la remontée des déblais provenant du
terrain creusé au fond du puits, leur lubrification par
enrobage, et le refroidissement de l'outil de forage. En
20 sortie du puits, les fragments de roche minérale constituant
ces déblais sont séparés de la boue par tamisages successifs
et décantation. La boue ainsi tamisée et décantée peut être
recyclée dans le puits pour un nouveau cycle de forage.

Parallèlement à ce recyclage de la boue, se pose le
25 problème de la récupération et du stockage des déblais. Si
celui-ci est déjà délicat sur un champ de production, il est
beaucoup plus difficile à résoudre sur une plate-forme
pétrolière, car les contraintes en matière de réglementation
de l'environnement sont beaucoup plus strictes, d'autant
30 qu'il est économiquement plus viable de les rejeter en
pleine mer.

En outre, ce rejet en mer des déblais va dépendre
essentiellement de la nature de la boue utilisée qui est
plus ou moins toxique ou biodégradable.

35 Différents types de boues sont utilisés pour le
forage. Ce sont, tout d'abord, les boues à l'eau dont la
fraction organique majoritaire est à base de cellulose, de
dérivés de cellulose et de dérivés d'acide acrylique. Ces

boues sont facilement biodégradables et n'occasionnent pas de dégradation potentielle de l'environnement.

Les boues à l'huile leur sont préférées économiquement ; elles sont essentiellement constituées d'une émulsion inverse stabilisée d'eau dans l'huile, généralement des hydrocarbures de type gazole, et leurs propriétés rhéologiques sont ajustées au moyen d'additifs viscosifiants, densifiants et autres. Cependant, elles représentent un très grand risque de pollution car organiques et toxiques.

Un troisième type de boues, appelé boues de substitution, est utilisé surtout en remplacement des boues à l'huile contenant des molécules aromatiques, mais elles sont encore jugées trop polluantes par leur charge organique. Elles sont formulées soit à partir d'esters en émulsion stabilisée soit à partir de mélanges d'esters et d'oléfines ou polyalphaoléfines, ramifiées ou linéaires.

Si ces boues présentent une partie des performances proches des boues à l'huile, elles n'en sont pas moins lentement et/ou faiblement biodégradables.

Pour améliorer la biodégradation de ces boues, des traitements enzymatiques à partir d'une lipase modifiant chimiquement la boue, ont été envisagés pour améliorer la biodégradation des boues à bases d'esters, mais un tel prétraitement est inefficace pour les boues à bases d'oléfines ou de polyoléfines.

Le but de la présente invention est donc d'accélérer la biodégradation des boues de substitution à base d'oléfines par un prétraitement spécifique des oléfines et des polyoléfines utilisées, préalable nécessaire à une biodégradation accélérée. Elle a pour but de modifier chimiquement la boue afin d'accélérer sa dégradation bactériologique ultérieure.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par boue toute phase organique synthétique pure contenant notamment des oléfines ou des polyalphaoléfines et utilisée comme boue de forage, la boue de forage formulée, tous déblais constitués de roches imprégnées de boue, et les

boues brutes obtenues après tamisage des déblais, contenant encore les fines de roche.

La présente invention a donc pour objet un procédé de prétraitement des boues de forage récupérées à la surface du sol contenant des hydrocarbures comprenant au moins une liaison oléfinique en vue de leur biodégradation caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape d'oxydation de la dite boue au moyen d'un agent oxydant à pH acide.

Par pH acide, il est entendu un pH inférieur 4 et de préférence compris entre 0 et 1. Le procédé de traitement selon l'invention peut être mis en oeuvre à température ambiante. Cependant, il peut être favorable d'augmenter cette température de 20 à plus 100°C pour augmenter la cinétique de la réaction.

Dans le cadre de la présente invention, l'agent oxydant sera choisi de préférence dans le groupe constitué par nitrates, les sulfates, les chlorates les perchlorates, les persulfates, les oxydes d'azote et les peracétates. De même, pour atteindre un pH inférieur à 4 pour la solution aqueuse oxydante, l'agent oxydant est mis en mélange à au moins un acide fort minéral ou organique comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide trichloroacétique.

Dans un mode préféré de l'invention, l'agent oxydant est l'anion nitrate et l'acide préféré est l'acide nitrique. Ce choix est particulièrement favorable en ce que les traces de produits azotés résultant de l'oxydation par ces composés peuvent constituer une source d'azote assimilable par les bactéries utilisées lors de la biodégradation ultérieure.

Dans le cadre de la présente invention, la boue à traiter est constituée par toute phase organique comprenant au moins une liaison oléfinique, les roches imprégnées de cette phase organique et les boues récupérées après tamisage des déblais. Généralement ces boues à traiter contiennent de 1 à 10% en poids de composés hydrocarbonés comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, préférentiellement 12 à 20 atomes de carbone, et au moins une liaison oléfinique.

La solution oxydante préférée contient une solution d'acide nitrique diluée de concentration inférieure ou égale à 300g/l.

Après oxydation de la boue, le traitement selon la présente invention comprend les étapes suivantes dans l'ordre particulier donné ci-après. Ainsi, après oxydation, les boues sont séparées (par exemple par centrifugation) de la solution aqueuse oxydante qui peut être ainsi recyclée. La fraction solide de la boue est ensuite neutralisée par un composé basique choisi dans le groupe constitué par la chaux et des sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment les sels marins ou même tout simplement l'eau de mer. La dernière opération de prétraitement consiste à rejeter la boue oxydée dans la mer, les composés organiques oxydés encore présents dans la boue étant biodégradés par les bactéries présentes dans l'océan. Ces composés organiques oxydés se présentent sous la forme d'acides carboxyliques, de cétones ou d'alcool facilement biodégradables.

S'agissant d'un traitement acide, la boue traitée ne comprendra qu'une quantité limitée de calcaire, de préférence pas plus de 15% en poids, pour éviter une dissolution importante du déblai entraînant un dégagement gazeux important, notamment de dioxyde de carbone.

Un deuxième objet de la présente invention est le dispositif nécessaire à la mise en oeuvre du procédé caractérisé en ce qu'il comprend une capacité d'oxydation (1) dans laquelle sont introduits respectivement par deux conduits (2) et (3), la boue à traiter, la solution aqueuse d'agent oxydant de pH inférieur à 4, la dite capacité comprenant une troisième conduite (4) d'évacuation des gaz formés par oxydation et une quatrième conduite (5) d'évacuation du mélange solution oxydante/boue oxydée vers une unité de séparation (6) comprenant une conduite (7) de recyclage de la solution aqueuse oxydante vers la conduite (3) et une conduite (8) dirigeant la boue oxydée récupérée dans l'unité de neutralisation (9) alimentée en agent neutralisant par au moins une conduite (10).

Dans un mode préféré de ce dispositif, les gaz formés au moment de l'oxydation sont récupérés et dirigés par la conduite (4) vers une unité de traitement des gaz (12). Lorsque les gaz récupérés sont chargés en oxydes d'azote (NOx), ce traitement consiste à fabriquer, selon les techniques connues en soi, à partir de ces gaz de l'acide nitrique qui est recyclée dans la capacité d'oxydation du dispositif pour éviter l'évaporation de gaz toxiques.

Bien entendu ce procédé et ce dispositif selon l'invention s'appliquent au traitement des boues de substitution contenant des composés oléfiniques récupérées en surface, notamment celles recueillies en haute mer.

Pour illustrer le procédé de l'invention différentes figures sont données.

La figure 1 correspond au schéma d'un dispositif de mise en oeuvre de l'invention.

La figure 2 représente une courbe montrant l'efficacité du procédé de l'invention en fonction de la température et de la concentration de la solution oxydante.

La figure 3 représente deux courbes démontrant l'influence du procédé sur la vitesse de biodégradation ultérieure, entre des déblais prétraités et des déblais non prétraités.

Dans la figure 1, le dispositif selon l'invention comprend une capacité d'oxydation (1) comprenant deux conduits (2) et (3) respectivement pour l'introduction de la boue à traiter et pour la solution aqueuse d'agent oxydant de pH inférieur à 4. Cette capacité d'oxydation comprend une troisième conduite (4) d'évacuation des gaz formés par oxydation et une quatrième conduite (5) d'évacuation du mélange solution oxydante/boue oxydée vers une unité de séparation (6) par exemple une centrifugeuse, comprenant une conduite (7) de recyclage de la solution aqueuse oxydante vers la conduite (3) et une conduite (8) dirigeant la boue oxydée récupérée dans l'unité de neutralisation (9) alimentée en agent neutralisant par au moins une conduite (10). Comme agents neutralisant, on peut introduire de la chaux ou encore tout simplement de l'eau de mer.

Les gaz formés au moment de l'oxydation sont récupérés et dirigés par la conduite (4) vers une unité de traitement des gaz (12) où les gaz chargés en oxydes d'azote (NOx) sont transformés en acide nitrique de façon connue en soit, cet acide étant recyclé via la conduite (14) dans la conduite d'alimentation (3) en agent oxydant.

Les exemples donnés ci-après sont donnés à titre illustratif de l'invention, sans vouloir en limiter la portée.

EXEMPLE I:

Le présent exemple vise à illustrer l'oxydation de mélanges d'oléfines par un composé oxydant acide.

Deux mélanges d'oléfines ont été testés. Ce sont deux huiles de base servant à la formulation des boues de forage correspondantes :

- l'isoteq, commercialisé par Baker Hughes qui est un mélange d'oléfines internes (I.O.) en C₁₆ (50%) et C₁₈ (50%) contenant une double liaison en position C₇-C₈ et éventuellement un groupe méthyle en position C₉.

- l'ultidrill, commercialisé par Dowell/IDF qui est un mélange d'oléfines appelés "Linear Alpha Olefine" (LAO) contenant une insaturation en position C₁. Plusieurs mélanges de LAO synthétiques ont été brevetés par Dowell (Brevet WO 9506695). L'huile de base utilisée dans cette étude est constituée d'oléfines en C₁₂ (1%), C₁₄ (57%) et C₁₆ (41%), ce qui correspondrait dans le brevet Dowell au fluide référencé "C₁₄-C₁₆ LAO".

L'huile de base (Ultidrill ou Isoteq) est mise en émulsion dans un mélange dichloroéthane:eau. Le mélange réactionnel est constitué de 7ml d'eau, 3 ml de dichloroéthane, 250mmole/l d'huile de base (0.75 ml d'Isoteq ou 0,68 ml d'Ultidrill), et de 36 mg de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme agent de transfert de phase. La réaction est démarrée par l'ajout de diverses quantités d'agent oxydant. En fin de réaction, les deux phases sont séparées par décantation après extraction

liquide solide au moyen de dichlorométhane contenant comme étalon interne du dodécane dans un rapport 1/1000, et analysées par chromatographie gazeuse sur une colonne BPX (apolaire) 50m x 0.25mm DI avec gradient de température. La réactivité de ces mélanges d'oléfines a été testée pour différents mélanges acides oxydants après un contact de 24 heures à 80°C. L'activité du traitement chimique est estimée en comparant la quantité d'oléfines non oxydées en fin de réaction à la quantité d'oléfines introduites avant l'oxydation. Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Huile de base Solution oxydante	Isoteq (% dégradées)	Ultidrill (% dégradées)
acide nitrique (1 mol/l)	65	70
acide chlorhydrique (1mol/l)	0	0
acide chlorhydrique (1mol/l) + nitrate de sodium (1mol/l)	35	38
nitrate de sodium (1mol/l) , pH=7	0	0

15

On constate d'après le tableau 1 que les oléfines internes contenues dans le mélange Isoteq et les oléfines terminales contenues dans le mélange Ultidrill réagissent avec l'acide nitrique (1mol/l), à 80°C. Cette activité ne provient pas d'une simple addition électrophile d'un acide protonique fort, H-Z, sur la double liaison, puisque l'acide chlorhydrique H-Cl dans les mêmes conditions de réaction n'entraîne aucune dégradation. L'activité observée pour l'acide nitrique peut être reconstituée par un mélange HCl / NaNO₃.

25

EXEMPLE II:

Le présent exemple décrit l'influence de la température et de la dilution des oléfines sur l'oxydation. Les conditions opératoires de dilution et les analyses après extraction sont faites à l'identique à celles décrites dans l'exemple I. Les essais sont réalisés sur la seule huile de base Isoteq : seuls change les taux de dilution des solutions oxydantes. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II

TABLEAU II

solution oxydante	% d'oléfines dégradées			
	25°C 24h	60°C 24h	70°C 4h	80°C 24h
acide nitrique (2 mol/l)	0	6	0	> 65
acide nitrique(1mol/l) + nitrate de sodium (1mol/l)	0	3	0	70
acide nitrique(2mol/l) + nitrate de sodium (1mol/l)	0	6	0	non déterminé

L'attaque des oléfines par l'acide nitrique dilué nécessite d'être activée par une température de réaction élevée (80°C). Pour des températures inférieures, la vitesse de réaction diminue fortement.

EXEMPLE III :

Le présent exemple vise à comparer l'efficacité de traitement de l'acide nitrique dilué et d'oxydants bien connus comme le peroxyde d'oxygène (H_2O_2) et la chlorate de sodium ($NaOCl$), même en présence de catalyseurs d'oxydation. Le tableau III ci-après regroupe les conditions de réaction ainsi que les résultats obtenus.

TABLEAU III

Huile de base Solution oxydante	Isoteq (% dégradées)	Ultidrill (% dégradées)
^a NaOCl (250mmol/l)	< 1	< 1
^b NaOCl (250mmol/l) +TPA-Fe (5mmol/l)	< 1	<1
^c H ₂ O ₂ (500 mmol/l)	0	0
^d H ₂ O ₂ (500mmol/l) + Fe(II) (25mmol/l) + HCl (pH3)	0	0
^e acide nitrique (1mol/l)	65	70

^a mélange dichloroéthane / acétonitrile / eau,
5 5:4:1; 250 mmol/l oléfines, 10 mmol/l CTAB, T = 40°C ou
70°C, 24h.

^b mêmes conditions que ^a, TPA = tris-N-methylpyridine-amine.

^c mélange dichloroéthane/eau, 10:10; 250 mmol/l
10 oléfines; pH = 3; T = 70°C; 24h.

^d mêmes conditions que ^c, Fe(II) = Fe(SO₄)₂(NH₄)₂.

^e Conditions de l'exemple I.

On constate que ces oxydants ne sont pas efficaces
15 comparés à l'acide nitrique dilué.

EXEMPLE IV :

Le présent exemple tend à illustrer l'oxydation des
20 oléfines piégées dans les déblais de forage, ces déblais
ayant été imprégnés par des boues de forage et plus
particulièrement par une boue contenant de l'huile isoteq
commercialisée par Baker-Hugues.

On utilise dans le présent exemple des déblais A
25 forés dans une couche argileuse de matrice minérale
constituée de quartz, de barytine, d'albite, de pyrite, de
microcline et de kaolinite, imprégnés par 6% d'huile isoteq.

Le déblais A, après avoir été finement broyé au pilon, est mis en suspension dans l'eau à un taux de 35% poids, correspondant à un taux de 2% en poids d'huile isoteq imprégnée. L'agitation est réalisée au moyen d'un barreau magnétique, puis la température de la suspension est portée à 80°C. L'ajout de la solution oxydante marque le début de la réaction; après addition, l'agitation à 80°C est maintenue pendant deux heures.

10

TABLEAU IV

Solution oxydante	% d'oléfines dégradées
acide nitrique (1mol/l) (6,5%)	85
acide perchlorique (1mol/l)	0
acide sulfurique (1mol/l)	0
acide chlorhydrique (1mol/l)	0
acide chlorhydrique (1mol/l) + nitrate de sodium (1mol/l)	60
nitrate de sodium (1mol/l), pH=7	0

Les résultats de ce tableau IV confirment que, les oléfines piégées dans les déblais sont dégradées par l'action de l'acide nitrique dilué (1mol/l, 6%) à 80°C. Comme dans l'exemple 1, l'action d'acides forts tels les acides chlorhydrique, sulfurique ou perchlorique seuls est nulle dans les conditions de la réaction. L'activité observée pour l'acide nitrique peut être reconstituée par un mélange HCl / NaNO₃. On remarque que ces résultats sont sensiblement meilleurs que dans l'exemple I.

EXEMPLE V

Le présent exemple vise à illustrer l'effet de la température sur l'efficacité de traitement à l'acide nitrique des oléfines piégées dans les déblais de forage, en particulier des déblais A imprégnés d'huile isoteq comme décrits dans l'exemple IV.

TABLEAU V

10

Concentration en HNO_3	% d'oléfines dégradées		
	20 °C	60 °C	80 °C
1.2 mol/l	15	90	90
3 mol/l	90	96	97
^a 3 mol/l + NO_2	97	98	98.5

^a Solution d'acide nitrique dilué, dopée par un barbotage de vapeurs nitreuses NO_x .

Les résultats de ce tableau montrent que la dégradation des oléfines imprégnées dans les déblais (suspension contenant 2% en poids d'oléfines) est réalisée efficacement à température ambiante pour une concentration en acide nitrique de 3mol/l (20%). On constate donc qu'il est possible de dégrader les oléfines même à température ambiante mais avec une concentration plus forte d'acide nitrique. De plus, lorsque la solution d'acide nitrique 3 mol/l est dopée par un barbotage de vapeurs nitreuses, la dégradation des oléfines est plus poussée.

Si on compare ces résultats à ceux de l'exemple I concernant la dégradation des huiles, on opère à température bien inférieure pour une cinétique de réaction quasi identique.

En terme de cinétique, la figure 2 montre l'efficacité du procédé de l'invention en fonction du temps. Chaque point répertorié, a été obtenu par arrêt de la réaction au temps voulu. Cet arrêt de la réaction est obtenu

en plongeant le mélange réactionnel dans la glace puis
 extraction des oléfines résiduelles par le dichlorométhane
 et analyse par chromatographie gazeuse comme décrit dans
 l'exemple I. On constate d'après cette figure que le
 5 traitement à l'acide nitrique dilué est très efficace
 puisque qu'après trente minutes de réaction plus de 80% des
 oléfines de départ sont dégradées.

EXEMPLE VI :

10

Le présent exemple a pour but de comparer
 l'efficacité de traitement selon l'invention comparé aux
 traitements oxydants classiques sur des déblais imprégnés,
 notamment le déblais A imprégnés d'huile isoteq tel que
 15 décrit dans l'exemple IV.

On opère selon l'invention comme décrit à l'exemple
 IV. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI ci-
 après.

20

TABLEAU VI

Solution oxydante	% d'oléfines dégradées
^a NaOCl (250mmol/l)	< 1
^b H ₂ O ₂ (2.5mol/l)	<1
^c H ₂ O ₂ (2.5mol/l) +complexe de Fe(25mmol/l) + HCl (pH3)	<1
^d acide nitrique (1mol/l) (6,5%)	85

^a T = 70°C, temps de réaction = 1h

^b T = 50°C, temps de réaction = 1h

25 ^c T = 50°C, temps de réaction = 1h, les complexes de
 fer testés étant Fe(SO₄)₂(NH₄)₂, TPA-Fe, oléate de fer

^d conditions de l'exemple IV.

Ce tableau montre que les deux oxydants classiques,
 même en présence de catalyseurs, ne permettent pas d'oxyder

des oléfines imprégnées dans des déblais au contraire de l'acide nitrique.

EXEMPLE VII

5

Le présent exemple vise à décrire l'efficacité du procédé selon l'invention pour différents types de déblais de forage.

10 Outre le déblais A décrit dans l'exemple IV, deux autres types de déblais B et C ont été étudiés.

Les déblais B sont forés dans une couche argileuse de composition similaire à celle des déblais A mais comprenant en outre de la calcite.

15 Les déblais C sont forés dans une couche minérale contenant plus de 80% en poids de calcaire.

Les résultats de ces essais pour différents types d'imprégnation de ces déblais sont donnés dans le tableau VII ci-après.

20

TABLEAU VII

Suspension	% d'oléfines dégradées
Déblai A (6% isoteq)	90
Déblai B (3.5 % isoteq)	92
^a Déblai B (3.5 % isoteq) + 3.5 % huile Ultidrill	88
Déblai C (6 % Ultidrill)	4
^b 50% Déblai B + 50% Déblai C	5

a Suspension de déblais B, imprégné par 3.5% en poids d'isoteq et à laquelle a été ajoutée 3.5% en poids d'huile ultidrill par rapport à la quantité de déblais

25 b Suspension comprenant pour 35 % en poids de déblais constitué par 50 % en poids de déblais B, imprégné par 3.5% en poids d'isoteq et 50 % en poids de déblais C imprégné par 6% en poids d'huile ultidrill.

30

Le procédé selon l'invention, à l'acide nitrique est aussi efficace au regard de la dégradation d'oléfines

imprégnées sur deux déblais issus de deux forages en couche argileuse différents. Par contre, sur des déblais calcaires, le procédé selon l'invention n'est pas aussi efficace en raison de la remontée rapide du pH. Il est préférable
5 d'avoir un taux en calcaire dans la matrice minérale le plus faible possible, inférieur à 30%.

EXEMPLE VIII

10 Le présent exemple vise à illustrer l'efficacité du procédé selon l'invention pour accélérer les opérations de biodégradation des hydrocarbures oléfiniques piégés dans des déblais.

Deux échantillons de déblais A contenant 6% d'huile
15 isoteq ont été comparés. Le premier, A₁ a été traité par le procédé de l'invention tel que décrit dans l'exemple 5 (Température 20°C, HNO₃, 3M), puis neutraliser à l'eau de mer. Le second, A₂ n'a subi aucune oxydation.

Plusieurs réacteurs de capacité 1,5l sont remplis de
20 sédiments contenant une flore bactérienne non adaptée (10⁹ bactéries/g de sédiment) présentant une couche micro-aérophile de 1 à 2 mm d'épaisseur, en dessous de laquelle ils sont anaérobiques. A₁ et A₂ sont enfouis sur une profondeur de 2 cm dans ces sédiments et sont maintenus en
25 incubation pendant vingt jours. Dans ces réacteurs, les déblais sont donc à la fois dans la couche micro-aérophile ainsi qu'en anaérobiose. Ils subissent une dégradation par des bactéries principalement dénitrifiantes et sulfato-réductrices, puis méthanogènes.

30 Des prélèvements ont été faits tous les cinq jours pour mesurer la quantité d'oléfines oxydées. Les résultats sont donnés dans le tableau VII ci-après et les courbes de dégradation oxydative des déblais A₁ et A₂ sont données en figure 3.

TABLEAU VIII

Temps (jours)	Déblais non oxydés (mg C) A ₂	Déblais oxydés lavés (mg C) A ₁
0	0	0
3	10	40
5	15	42
7	20	52
10	27	67
12	32	69
14	34	73
17	39	83
19	41	87
20	43	89

La vitesse de biodégradation correspondant à la
5 pente de chacune des courbes de la figure 3, il apparaît
visiblement que les déblais A₁ ayant subi le prétraitement
oxydatif selon le procédé de l'invention sont plus
facilement biodégradés que les déblais A₂ n'ayant pas été
soumis à ce prétraitement.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de prétraitement des boues de forage organiques de synthèse récupérées à la surface du sol, notamment
5 des boues contenant des hydrocarbures présentant au moins une liaison oléfinique, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une première étape d'oxydation de la dite boue au moyen d'un agent oxydant à pH acide.
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape d'oxydation est réalisée à un pH inférieur à 4 à une température entre l'ambiante et plus de 100°C.
- 15 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi dans le groupe constitué par les nitrates, les sulfates, les chlorates les perchlorates, les persulfates, les oxydes d'azote et les peracétates.
- 20 4 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 3 caractérisé en ce que l'agent oxydant est mélangé à au moins un des acides forts minéraux ou organiques, choisi dans le groupe constitué par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide
25 trichloroacétique.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 4 caractérisé en ce que l'agent oxydant est l'anion nitrate et l'acide est l'acide nitrique.
30
- 6 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 5 caractérisé en ce que la solution oxydante est constituée d'une solution d'acide nitrique diluée dans l'eau à une concentration inférieure ou égale à 300g/l.
35
- 7 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 6 caractérisé en ce que la boue appartient au groupe constitué par toute phase organique contenant des

hydrocarbures comprenant au moins une liaison oléfinique, les roches imprégnées de cette phase organique et les boues récupérées après tamisage des déblais.

5

8 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 7 caractérisé en ce que la boue contient de 1 à 10% en poids de composés oléfiniques du groupe constitué par les oléfines de longueur de chaîne carbonée variant de 8 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 20 atomes de carbone.

9 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 8 caractérisé en ce que le rapport molaire de l'agent oxydant et de l'oléfine est supérieur ou égal à 5/1 (mol/mol), de préférence égal à 10/1 (mol/mol).

10 - Procédé selon l'une des revendications de 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend outre l'étape d'oxydation de la boue, plusieurs étapes de traitement consistant à :

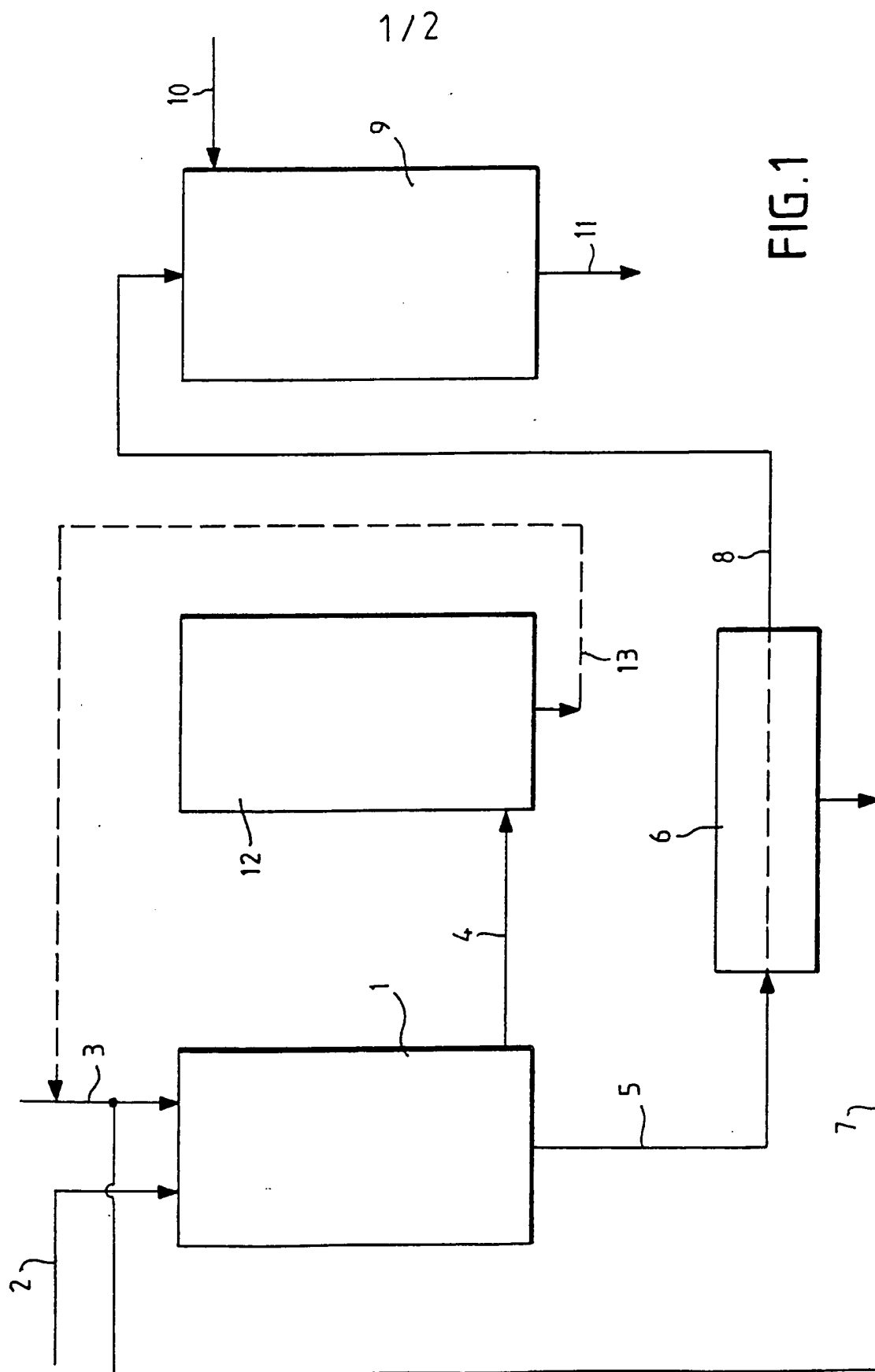
- séparer les déblais oxydés en suspension de la solution oxydante qui est recyclée,
- neutraliser les déblais oxydés par un composé basique choisi dans le groupe constitué par des sels minéraux tels que les sels présents dans l'eau de mer, et par de la chaux,
- enfin, rejeter les déblais oxydés.

11 - Dispositif de mise en oeuvre du procédé défini par l'une des revendications de 1 à 10 caractérisé en ce qu'il comprend une capacité d'oxydation (1) dans laquelle sont introduits respectivement par deux conduits (2) et (3), les déblais broyés à traiter, la solution aqueuse d'agent oxydant de pH inférieur à 4, la dite capacité comprenant à sa base une troisième conduite (4) d'évacuation des gaz formés par oxydation et une quatrième conduite (5) d'évacuation du mélange solution

oxydante/déblais oxydés vers une unité de séparation (6) comprenant une conduite (7) de recyclage de la solution aqueuse oxydante vers la conduite (3) et une conduite (8) dirigeant les déblais récupérés dans une unité de
5 neutralisation (9) alimentée en agent neutralisant par au moins une conduite (10).

12 - Dispositif selon la revendication 11 caractérisé en ce que les gaz récupérés par la conduite (4) sont dirigés
10 vers une unité de traitement des gaz (12).

13 - Application du procédé selon l'une des revendications de 1 à 10 au traitement des boues de substitution chargées en déblais de forage, récupérées à la surface
15 du sol, plus particulièrement celles recueillies en mer.



2/2

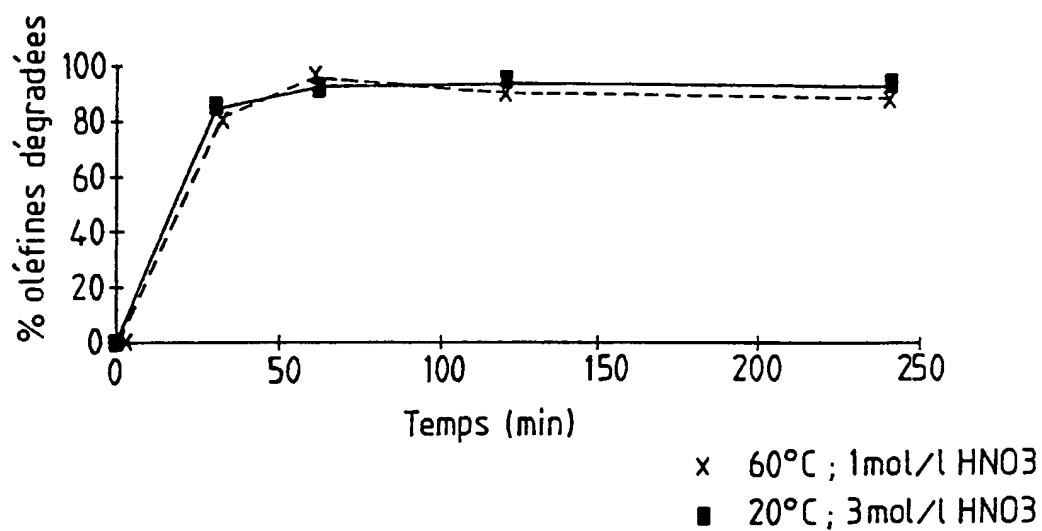


FIG. 2

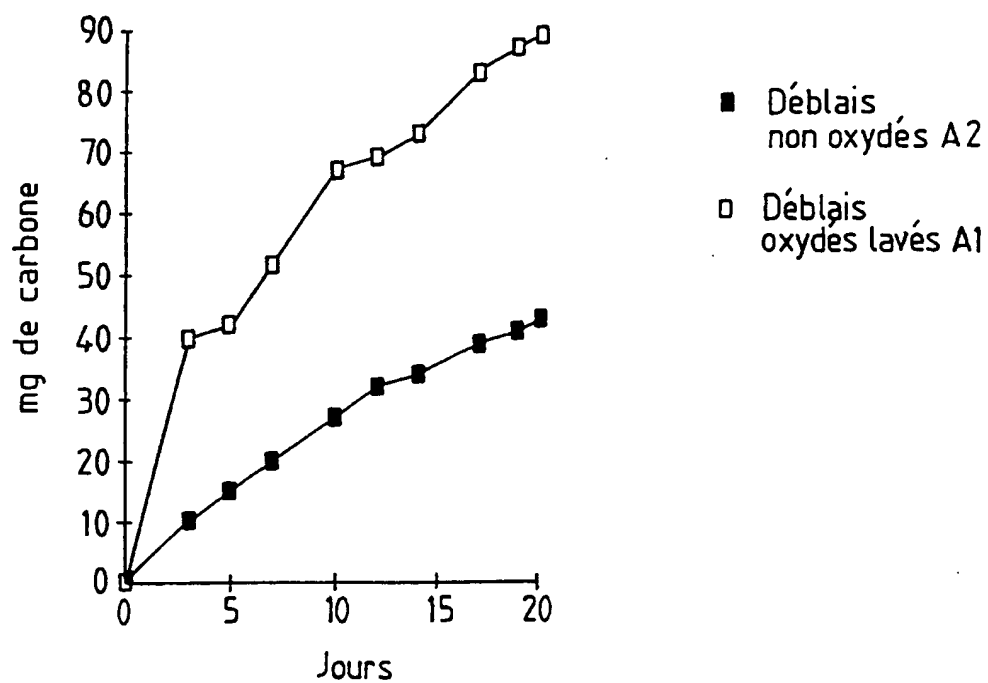


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/FR 97/02354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A62D3/00 C02F11/00 E21B21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A62D C02F E21B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 384 961 A (H. ABRAMS) 24 May 1983 ----	
A	US 4 139 462 A (T.E. SAMPLE JR.) 13 February 1979 ----	
A	WO 95 09215 A (MOBIL OIL) 6 April 1995 ----	
A	GB 2 166 782 A (MOBIL OIL) 14 May 1986 ----	
A	FR 2 106 265 A (VYSKUMNY USTAV FRE PETROCHEMIU NOVAKY) 28 April 1972 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1998

Date of mailing of the international search report

27/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fletcher, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4384961 A	24-05-83	NONE	
US 4139462 A	13-02-79	GB 1575576 A SE 7706121 A US 4208285 A	24-09-80 13-01-78 17-06-80
WO 9509215 A	06-04-95	US 5498596 A AU 1664095 A CA 2172965 A EP 0690899 A JP 9503017 T NO 951553 A	12-03-96 18-04-95 06-04-95 10-01-96 25-03-97 24-04-95
GB 2166782 A	14-05-86	NONE	
FR 2106265 A	28-04-72	DE 2144304 A GB 1359353 A	09-03-72 10-07-74

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D ide Internationale No

PCT/FR 97/02354

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A62D3/00 C02F11/00 E21B21/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A62D C02F E21B C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 384 961 A (H. ABRAMS) 24 mai 1983 ----	
A	US 4 139 462 A (T.E. SAMPLE JR.) 13 février 1979 ----	
A	WO 95 09215 A (MOBIL OIL) 6 avril 1995 ----	
A	GB 2 166 782 A (MOBIL OIL) 14 mai 1986 ----	
A	FR 2 106 265 A (VYSKUMNY USTAV FRE PETROCHEMIU NOVAKY) 28 avril 1972 -----	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fletcher, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 97/02354

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4384961 A	24-05-83	AUCUN	
US 4139462 A	13-02-79	GB 1575576 A SE 7706121 A US 4208285 A	24-09-80 13-01-78 17-06-80
WO 9509215 A	06-04-95	US 5498596 A AU 1664095 A CA 2172965 A EP 0690899 A JP 9503017 T NO 951553 A	12-03-96 18-04-95 06-04-95 10-01-96 25-03-97 24-04-95
GB 2166782 A	14-05-86	AUCUN	
FR 2106265 A	28-04-72	DE 2144304 A GB 1359353 A	09-03-72 10-07-74